Studien

über

Aluminate und Pikrate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Hans Verwer

aus Köln a/Rhein.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1895.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1896.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

AGAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meinem lieben Onkel

Herrn Dr. Richard Wippermann

in

Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543501_0144

I. Teil:

Aluminate.

E. Beckmann stellte mehrere Aluminate des Baryums, Thonerde-mono-, di- und tribaryt dar[1]), die sich durch Krystallisierbarkeit und Löslichkeit in Wasser auszeichnen. Da mit Eisen Baryum keine wasserlösliche Verbindung eingeht, so schien der Versuch nicht aussichtslos, diesen Umstand zu einer quantitativen Trennung von Thonerde und Eisen anzuwenden.

Im Falle des Gelingens versprach die Methode eine weit raschere und bequemere Handhabung zu gestatten, als die bisher gebräuchliche Trennungsmethode von Aluminium und Eisen.

Versuche zur Trennung von Thonerde und Eisen vermittelst Barythydrat.

Die Versuche wurden mit titrierten Lösungen von Eisenchlorid und Aluminiumchlorid angestellt. Dieselben wurden in genau abgemessenen Mengen in einer Platinschale zusammengegeben, mit einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn versetzt und zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit Barytwasser

1) Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Baryums, Habilitationsschrift, Leipzig 1882.

bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt. Der rotbraune Niederschlag von Eisenoxydhydrat wurde abfiltriert und mit viel Wasser ausgewaschen.

Im Filtrat wurde in bekannter Weise durch Zusatz von Chlorammonium und Ammoniak das Aluminiumhydroxyd gefällt, abfiltriert, getrocknet, geglüht und als Al_2O_3 durch Wägung bestimmt. Der zuerst abfiltrierte Eisenniederschlag wurde nach Lösung in wenig Schwefelsäure durch Titration mit Chamäleonlösung weiter untersucht.

Da bei den zahlreichen auf diese Weise ausgeführten Analysen sich stets ein ganz bedeutendes Zuwenig an Thonerde ergab, wurden weitere Versuche in der Weise abgeändert, dass statt des Barytwassers krystallisiertes Baryumhydroxyd in verhältnismässig grosser Menge zu der siedenden Lösung von Aluminium- und Eisenchlorid zugegeben, und dann im Heisswassertrichter filtriert wurde. Aber der Fehler bei der Thonerdebestimmung blieb trotz aller Vorsicht und Sorgfalt bestehen bei allen so ausgeführten Analysen.

Es stellte sich auch heraus, dass die ständige Bildung von Baryumcarbonat durch Einwirkung der Luftkohlensäure auf den überschüssigen Baryt das Filtrieren und Auswaschen in unliebsamer Weise erschwert.

Versuche zur Darstellung von krystallisierten Calciumaluminaten.

Es wurden nun Versuche angestellt, die den Baryumaluminaten analogen Calciumverbindungen, die ja für die Zementindustrie Bedeutung haben, auf nassem Wege herzustellen. Über die Darstellung derselben auf

trockenem Wege berichtet Le Chatelier[1]), dessen Originalabhandlung mir leider nicht zugänglich war. Er giebt darin Aluminate von der Zusammensetzung: $CaOAl_2O_3$; $3\,CaO_2\,2\,Al_2O_3$; $3\,CaOAl_2O_3$ und als wahrscheinlich $4\,CaOAl_2O_3\,12\,H_2O$ an.

Da dieses von anderer Seite bezweifelt wurde, schien eine Kontrolle auf anderem Wege interessant[2]).

Es wurde eine Lösung von Calciumsaccharat bereitet, indem zu einer wässerigen Rohrzuckerlösung die auf ein Molekül berechnete Menge Kalkmilch zugegossen wurde, so dass ein kleiner Überschuss von Zucker blieb. In diese Lösung von Kalksaccharat wurde eine klare Auflösung von Thonerdedibaryt gegeben. Zuerst entstand eine weisse, schmierige Fällung, die sich indessen, besonders bei Zusatz von noch etwas Zucker, vollkommen löste. Aus der Flüssigkeit schieden sich nach mehrtägigem Stehen in der Kälte sehr spärliche, fest an den Wandungen haftende, kleine Kryställchen von Calciumaluminat ab, die sich jedoch an der Luft sofort unter Bildung von Calciumkarbonat zersetzten. So gross war die Zersetzlichheit derselben, dass sie sogar im Exsiccator während des Evakuierens zerfielen. Es gelang nicht, dieselben in einer zur analytischen Untersuchung geeigneten Reinheit darzustellen bezw. aus der Mutterlauge zu isolieren.

Über den Zustand von Baryumaluminat in wässriger Lösung.

Den Übergang von diesem Teile der Arbeit zu den weiterhin beschriebenen physikalisch-chemischen Unter-

1) Annales des Mines 1892, Thonind-Ztg. 1892, 1032.
2) Thonind-Ztg. 1893, 1140 und 1170.

suchungen bildeten Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode.

A. A. Noyes und W. R. Whitney[1]) hatten unter anderem Molekulargewichtsbestimmungen von Aluminium nach der Beckmannschen Gefriermethode in Natronlauge und Kalilauge ausgeführt. Hierbei hatten sie beobachtet, dass der Gefrierpunkt der Alkalimetalle durch Auflösen von Alumininm, selbst bis zur Sättigung, nicht wesentlich geändert wird. Es lässt dies auf Vereinigung der genannten Bestandteile zu einer Verbindung schliessen, welche mit einer Änderung der Molekülzahl in der Lösung nicht verbunden ist. Die Hydroxylgruppe wird einfach durch den Thonerdehydratrest ersetzt und der Dissociationsgrad bleibt ziemlich erhalten.

Als Zusammensetzung der entstehenden Aluminate geben Noyes und Whitney die Schemata $MAlO_2$ und MH_2AlO_3 (Hydrat) an.

Es war nun die Frage, ob sich die Baryumaluminate analog verhielten. Die diesbezüglichen Bestimmungen wurden teils durch Lösen von Blattaluminium in Barytwasser, teils durch Lösen von Thonerdedibaryt in reinem Wasser ausgeführt. Der Gefrierpunkt des Wassers wurde zuerst für sich bestimmt und dann $^1/_{10}$ Normalbarytwasser zur weiteren Untersuchung benutzt. Bei den auf die zuerst genannte Art bewerkstelligten Versuchen ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten infolge der schwierigen Handhabung und langsamen Reaktion des verwendeten Blattaluminiums. Das Ziel wurde sodann dadurch erreicht, dass man Lösungen von Thon-

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie 15, pag. 694.

erdedibaryt mit solchen verglich, welche denselben Baryumgehalt in Form von Barythydrat enthielten.

Versuch No.	Erniedrigung von $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$-Lösung gegen Wasser:	Erniedrigung der äquivalenten Menge Thonerdedibaryt gegen Wasser:	Aus dem Molekulargewicht für $Ba(OH)_2$ berechnete Erniedrigung:	Grammmenge des $Ba(OH)_2$ auf 10 ccm Wasser:
1	0,240°	0,232°	0,231°	0,0824
2	0,240°	0,253°	0,262°	0,0931
3	0,242°	0,318°	0,299°	0,1057

Wie vorstehende Tabelle ausweist, würde der Gefrierpunkt von Barytwasser durch Überführen in Thonerdebaryt nicht verändert werden. Durch das Baryum findet also kein Zusammenschluss mehrerer Atome Aluminium zu einem grösseren Molekül statt und der auftretende Thonerdebaryt ist als grösstenteils dissociiert anzunehmen.

II. Teil:

Pikrate.

Gelegentlich einer Untersuchung „Über den Lösungszustand des Jods und die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen“ [1]) erwähnen Gerhard Krüss und Edmund Thiele das Verhalten der Pikrate des Naphtalins, Phenathrens und Retens in Lösungen, indem sie dabei, entgegen den Schlussfolgerungen, welche Behrend aus seinen [2]) diesbezüglichen Arbeiten zieht, das Eintreten einer weitgehenden Dissociation dieser und analoger Doppelverbindungen in Abrede stellen, vielmehr zu dem Schlusse kommen, „es müssen hier wohl nicht unbeträchtliche Mengen der Molekularverbindungen in Lösung vorhanden sein“.

Zur Begründung soll das optische Verhalten der Pikrate dienen. Schon das unbewaffnete Auge sieht — so heisst es daselbst —, dass hier durchaus nicht lediglich freie Pikrinsäure in der Lösung vorhanden ist; die Anthracenpikrinsäurelösungen sind nicht nur um Nüancen anders als die Pikrinsäurelösungen, sondern stark verschieden von dieser gefärbt.

---

1) Zeitschrift f. anorg. Chemie, Bd. III, pag. 74.

2) Zeitschrift f. physikal. Chemie, I. II. III.

Also weniger die Intensität der Färbung, als der Färbungston, ist von Krüss und Thiele als wesentlich für die Beurteilung der Dissociationsverhältnisse der Pikrate angesehen worden.

Der Ansicht dieser beiden Autoren diametral entgegen stehen die Resultate der soeben erwähnten, mit höchst umfangreichen experimentell gewonnenem Zahlenmaterial ausgestatteten Arbeiten von Robert Behrend, „Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen". Die Hauptstütze für die Ansicht Behrends, dass die gelösten Pikrate selbst bei grosser Konzentration noch ziemlich stark dissociiert sind, bilden neben einer grossen Zahl von Löslichkeitsversuchen die Resultate von Molekulargewichtsbestimmungen nach der Beckmannschen Siedemethode, ausgeführt in Alkohol. Dieselben ergeben entsprechend der nicht ganz vollständigen Dissociation wenig oberhalb der Hälfte des berechneten Molekulargewichts liegende Werte. Letztere steigen bei stark zunehmender Konzentration etwas an, was Behrend auf eine Polymerisation der gelösten Stoffe zurückführt.

Es hatte nun wohl ein gewisses Interesse, die Zweifel, welche Krüss und Thiele in Behrends Schlussfolgerungen setzen, auf ihre Berechtigung zu prüfen.

Einen Beitrag hierzu sollen die nachstehend beschriebenen Versuche liefern, welche ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. Beckmann in dessen Laboratorium ausführte.

Am bequemsten liess sich über den Dissociationsgrad von Doppelverbindungen Kenntnis erhalten, indem man denselben nach dem Vorgange von Behrend aus den bei den Beckmannschen Molekulargewichts-

bestimmungsmethoden zu Tage tretenden Anomalien bestimmte. Natürlich konnte es sich bei Anwendung dieser Methode nicht um eine direkte Kontrollierung der so ausserordentlich sorgfältigen und genauen Behrend-schen Versuche handeln; es kam vielmehr darauf an, durch Sammlung anderweitigen Materials zur Lösung der vorliegenden Frage beizutragen. Und da gerade das optische Verhalten der Pikrate der Hauptanlass zu Bedenken gegen die Annahme einer stärkeren Dissociation derselben war, so erschien es wünschenswert, eben dieses einer Prüfung zu unterziehen. In der That bestehen zwischen der Färbungsintensität einer Lösung und dem Zustande der gelösten Stoffe zahlenmässig berechenbare Beziehungen.

Es wurden daher in dieser Richtung Versuche mit den Pikraten des Anthracens, Phenanthrens und Retens angestellt, welchen zur weiteren Kontrolle Molekulargewichtsbestimmungen nach der Beckmannschen Gefriermethode sich anschlossen. Es seien hier zunächst die optischen Versuche besprochen.

Dieselben gingen aus von dem Gedanken, dass wenigstens bei nicht allzugeringen Konzentrationen es mehr auf die Intensität, als auf den Farbenton ankomme.

Am einfachsten erschien es daher, die quantitative Messung der Intensitätsunterschiede mit dem Wolff-schen Kolorimeter vorzunehmen.

Leider scheiterten diese Versuche an der erwähnten Verschiedenheit der Farbentöne, da bei geringerer Konzentration die Lösung stets die fast reine grünlichgelbe Färbung der Pikrinsäure, eine konzentrierte Lösung, die tief orangerote Pikratfarbe zeigte.

Es wurde zwar trotzdem versuchsweise eine ganze Reihe von Bestimmungen ausgeführt, und zwar mit Anthracenpikrat, indessen thaten die gänzlich unbrauchbaren Zahlenresultate die Unzuverlässigkeit der Methode für diesen speziellen Fall so unzweifelhaft dar, dass weitere Versuche dieser Art aufgegeben wurden. Um von diesem Missstande frei zu werden, wurden die Versuche nunmehr im Spektrophotometer, d. h. mit einem Universal-Spektralapparat mit Vierordtschem Doppelspalt vorgenommen. Die zu untersuchende Lösung befand sich in einem gläsernen Absorptionsgefäss mit Schulzschem Körper; aus dem geliefertem Spektrum war vermittelst der Blenden ein schmaler Streifen in Grün ausgeschnitten. Den Versuchen lagen folgende Betrachtungen zu Grunde [1]). Der reziproke Wert der Schichtendicke, welche das Licht durchstrahlen muss, um bis auf $^1/_{10}$ seiner ursprünglichen Intensität abgeschwächt zu sein, nach Bunsen „Extinktionskoëffizient“ genannt, berechnet sich aus der für eine Flüssigkeitsschicht gemessenen Lichtschwächung. Ist J die Lichtintensität nach Durchgang durch eine Lösung von der Schichtendicke x, so ist

$$J = \frac{1}{n^x}$$

$$\frac{1}{J} = n^x$$

$$x \log n = - \log J$$

$$\log n = - \frac{\log J}{x}.$$

1) Vogel, prakt. Spektralanalyse, Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse.

Der reziproke Werth des Extinktionskoëffizienten a ist gleich der Schichtendicke, durch welche die Lichtintensität auf $^1/_{10}$ reduziert wird.

Setzen wir also $J = {}^1/_{10}$ und $x = \frac{1}{a}$, so ist:

$$10 = n^{\frac{1}{a}};\ \log 10 = 1$$

$$\log 10 = \frac{\log n}{a};\ a = \log n$$

also auch:

$$a = \frac{-\log J}{x}$$

und wenn wir die Schichtendicke $= 1$ setzen:

$$a = -\log J$$

d. h. der Extinktionskoëffizient ist gleich dem negativen Logarithmus der Lichtintensität nach Durchgang durch eine Schicht von der Dicke 1. Derselbe ist dem Gehalt an färbender Substanz proportional. Handelt es sich um Vergleichung von Lösungen verschiedener Konzentrationen, so ist $a : a_1 = c : c_1$ oder $\frac{c}{a} = \frac{c_1}{a_1} = A =$ Konst. (Absorptionsverhältnis).

Diese soeben dargelegten Verhältnisse lassen sich mit den Formeln, welche Nernst[1]) für weitgehende Dissociation aufstellt, in Beziehung bringen. Nach Nernst ist allgemein, wenn c die Konzentration der Doppelmoleküle, c_1 diejenige der normalen, ferner γ den Dissociationsgrad und V das nach Litern ausgedrückte Volum der Lösung bedeutet, das ein Grammmolekül der Doppelverbindung gelöst enthält:

$$Kc = c_1{}^2 \text{ oder } KV\ (1-\gamma) = 4\,\gamma^2.$$

1) Nernst, Theoretische Chemie, pag. 367.

Diese Formel gestaltet sich, bei weitgehender Dissociation, einfacher. γ wird konstant $= 1$ und $V(1-\gamma) =$ Konst.; es ist also bei weitgehender Dissociation die Konzentration der nicht dissociierten Moleküle $\left(= \frac{1-\gamma}{V}\right)$ dem Quadrat der Gesamtkonzentration $\left(= \frac{1}{V^2}\right)$ proportional.

Haben wir nun zwei zu vergleichende Lösungen, so sind die Konzentrationen derselben umgekehrt proportional den Quadraten der Liter-Volumina, in denen je ein Gramm Molekül gelöst ist, also

$$c_1 : c_2 = (V_2)^2 : (V_1)^2.$$

Da nun die Extinktionskoëffizienten den Konzentrationen direkt proportional sind, so lässt sich setzen:

$$a_1 : a_2 = (V_2)^2 : (V_1)^2.$$

Auf diese Weise lassen sich die auf optischem Wege gewonnenen Resultate auf die Nernstsche Formel beziehen.

Zur Bestimmung der Extinktionskoëffizienten wurden Lösungen von Anthracenpikrat, Phenantrenpikrat und Retenpikrat in Chloroform und in Benzol verwendet. Die Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass genau abgewogene Mengen Pikrinsäure und Kohlenwasserstoff in einem sorgfältig kalibrierten Massgefäss in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst wurden.

Selbstverständlich waren sämtliche Ingredienzen vorher mehrfach gereinigt und umkrystallisiert. Als Lösungsmittel wurden die von Kahlbaum in Berlin als purissima bezogenen und gewöhnlich zu Molekulargewichtsbestimmungen verwendeten Präparate benützt.

Zuerst wurde Anthracenpikrat untersucht.

Das verwandte Anthracen schmolz bei 212—213°, die Pikrinsäure bei ca. 123°.

Die Körper wurden, wie angegeben, in reinem Chloroform gelöst, und zwar zunächst zu einer $^1/_{20}$ Normallösung des Pikrates.

Nachstehende Angaben unter der Rubrik „untere Trommelstellung" beziehen sich auf eine sich gleichbleibende Stellung der oberen Trommel des Vierordtschen Doppelspaltes auf Teilstrich 100; der hier mitgeteilte Wert ist das Mittel aus je 12 von einander unabhängigen Ablesungen.

Anthracenpikrat in Chloroform.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktionskoëffizient.
1:20	0 wegen zu geringer Spaltbreite schlecht zu beobachten	—
1:30	10,5	0,97881
1:40	27,4	0,56225
1:50	39,2	0,40671
1:60	49,9	0,30190
1:70	69,3	0,15927
1:80	75,24	0,12251
1:90	88,1	0,04603
1:100	96,84	0,01395

In der folgenden Tabelle ist eine Kontrolle gegeben, inwieweit die Resultate der oben angeführten Formel $a_1 : a_2 = (V_2)^2 : (V_1)^2$ entsprechen.

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$\alpha_1 : \alpha_2$
$^1/_{30} : ^1/_{40}$	1,7777	1,7449
$^1/_{40} : ^1/_{50}$	1,5625	1,3824
$^1/_{50} : ^1/_{60}$	1,444	1,3472
$^1/_{30} : ^1/_{50}$	2,777	2,4067
$^1/_{60} : ^1/_{70}$	1,3611	1,8964
$^1/_{70} : ^1/_{80}$	1,30612	1,2971
$^1/_{30} : ^1/_{80}$	7,111	7,9896
$^1/_{80} : ^1/_{90}$	1,26562	2,2508
$^1/_{90} : ^1/_{100}$	1,2345	5,194079

Die Beobachtung ist am leichtesten bei stärkeren Konzentrationen, bei grösserer Verdünnung ist die Fehlergrenze begreiflicherweise eine viel grössere, was sich in der Unzuverlässlichkeit der letzten Werte vorstehender Tabelle wiederspiegelt.

Anthracenpikrat in Benzol.

In gleicher Weise wie in Chloroform wurden Versuche in Benzol angestellt. Die Lösung von Anthracenpikrat in Benzol zeigt bei gleichen Konzentrationen bei weitem nicht die tief dunkelrote Färbung der Chloroformlösung, sondern nur ein ins rote übergehendes gesättigtes Orange, welches bei etwas stärkerer Verdünnung äusserst schwach wird.

Daher ist den Beobachtungen hier leider schon eine viel engere Grenze gezogen.

Ein gleiches Verhalten zeigen, wie im voraus bemerkt sei, auch die übrigen Pikrate.

1. Versuch.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktionskoëffizient.
1 : 20	7,5	1,12433
1 : 30	32,0	0,49485
1 : 40	66,33	0,17827
1 : 50	85,0	0,070581
1 : 60 1 : 70 u. s. w.	wegen zu geringer Färbung nicht mehr bestimmbar.	

Wie oben folgt die Kontrollberechnung:

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$a_1 : a_2$
$^1/_{20} : ^1/_{30}$	2,222	2,5127
$^1/_{30} : ^1/_{40}$	1,777	1,7515
$^1/_{40} : ^1/_{50}$	1,5625	2,5258

2. Versuch.

(Unter den gleichen Bedingungen angestellt.)

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktionskoëffizient
1 : 20	10	1,0000
1 : 30	31	0,50864
1 : 40	63,66	0,19609
1 : 60	90	0,04576

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$a_1 : a_2$
$^1/_{20} : ^1/_{30}$	2,222	—
$^1/_{30} : ^1/_{40}$	1,777	1,6366
$^1/_{40} : ^1/_{50}$	1,5625	2,4766
$^1/_{50} : ^1/_{60}$	1,444	1,7303

Phenanthrenpikrat in Chloroform.

In derselben Weise wie Anthracenpikrat wurde auch Phenanthren sowohl in Chloroform wie auch in Benzol untersucht. Das verwendete Phenanthren zeigte den Schmelzpunkt 99°.

I. Versuch.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktions-koëffizient
1:4	4,5	1,34679
1:5	18,33	0,73784
1:6	23,5	0,62893
1:7	24,6	0,60783
1:8	29,25	0,53387
1:9	32,15	0,49282
1:10	37,33	0,42794
1:11	43,0	0,36653
1:12	50,83	0,29388
1:13	57,13	0,24314
1:14	64,5	0,19044
1:15	70,33	0,15286
1:16	77,83	0,18885
1:17	82,5	0,08355

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$\alpha_1 : \alpha_2$
$^1/_4 : ^1/_5$	1,5625	6,454
$^1/_5 : ^1/_6$	1,444	1,200
$^1/_6 : ^1/_7$	1,3611	1,035
$^1/_7 : ^1/_8$	1,30612	1,1385
$^1/_8 : ^1/_9$	1,26562	1,083
$^1/_9 : ^1/_{10}$	1,2347	1,152
$^1/_5 : ^1/_{10}$	4,00	1,7243
$^1/_{10} : ^1/_{11}$	1,21	1,168
$^1/_{11} : ^1/_{12}$	1,19	1,247
$^1/_{12} : ^1/_{13}$	1,173611	1,209
$^1/_{13} : ^1/_{14}$	1,16	1,277
$^1/_{14} : ^1/_{15}$	1,148	1,244
$^1/_{15} : ^1/_{16}$	1,1377	1,438
$^1/_{15} : ^1/_{17}$	10,24	8,8311
$^1/_{16} : ^1/_{17}$	1,129	1,302

Aus den angegebenen Zahlen ist zunächst die bei weitem höhere Löslichkeit des Phenanthrenpikrats gegenüber dem Anthracenpikrat ersichtlich. Die Färbung wird schon zu schwach zur Beobachtung bei einer Konzentration, bei der die Anthracenverbindung sich wegen zu dunkler Färbung noch nicht untersuchen lässt. Dieser Spielraum ist weit genug für eine mindestens ebenso grosse Zahl von Beobachtungen, als sich beim Anthracenpikrat gewinnen liessen.

2. Versuch.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktions-koëffizient
1 : 7	18 (?)	0,74473
1 : 8	28,33	0,65203
1 : 9	30	0,52228
1 : 10	42	0,37675
1 : 11	?	—
1 : 12	54	0,26761
1 : 13	59,5	0,22648
1 : 14	63,33	0,19837
1 : 15	70,28	0,14703
1 : 16	76,33	0,11729
1 : 17	84	0,07572

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$a_1 : a_2$
$^1/_7 : ^1/_8$	1,30612	1,1783
$^1/_8 : ^1/_9$	1,26562	1,2115
$^1/_9 : ^1/_{10}$	1,2347	1,3879
$^1/_{10} : ^1/_{11}$	1,21	—
$^1/_{11} : ^1/_{12}$	1,19	—
$^1/_{12} : ^1/_{13}$	1,173611	1,1811
$^1/_8 : ^1/_{12}$	2,25	2,3618
$^1/_{13} : ^1/_{14}$	1,16	1,1422
$^1/_{14} : ^1/_{15}$	1,148	1,3493
$^1/_{15} : ^1/_{16}$	1,377	1,2536
$^1/_{16} : ^1/_{17}$	1,129	1,5490

3. Versuch.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktionskoëffizient
1:5	7,5	1,12494
1:6	12,66	0,89736
1:7	17,00	0,76955
1:8	29,333	0,54264
1:9	33,00	0,47149
1:10	44,33	0,36427
1:11	46,00	0,33724

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$\alpha_1 : \alpha_2$
$^1/_5 : ^1/_6$	1,444	1,3923
$^1/_6 : ^1/_7$	1,3611	1,1661
$^1/_7 : ^1/_8$	1,30612	1,3891
$^1/_8 : ^1/_9$	1,26562	1,1750
$^1/_9 : ^1/_{10}$	1,2347	1,2943
$^1/_5 : ^1/_{10}$	4,00	3,4299
$^1/_{10} : ^1/_{11}$	1,21	1,0801

Phenanthrenpikrat in Benzol.

In wesentlich engeren Grenzen bewegen sich die analogen Versuche in Benzol gemäss der weniger intensiven Färbung des Pikrates in diesem Lösungsmittel. Nach der anderen Seite ist, wie auch bei der Chloroformlösung, die Grenze durch die Löslichkeit gegeben worden.

1. Versuch.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktions-koëffizient
1 : 5	15	0,82391
1 : 6	18	0,74473
1 : 7	32	0,49485
1 : 8	56,66	0,24668
1 : 9	65,33	0,18487
1 : 10	71	0,14874
1 : 11	81,75	0,08751

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$\alpha^1 : \alpha_2$
$^1/_5 : ^1/_6$	1,444	1,1063
$^1/_6 : ^1/_7$	1,3611	1,5051
$^1/_7 : ^1/_8$	1,30612	2,0060 (?)
$^1/_8 : ^1/_9$	1,26562	1,3343
$^1/_9 : ^1/_{10}$	1,2347	1,2429
$^1/_6 : ^1/_{10}$	2,75	5,0069
$^1/_{10} : ^1/_{11}$	1,21	1,7798

2. Versuch.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktions-koëffizient
1 : 8	60,00	0,33185
1 : 9	65,00	0,18709
1 : 10	73,33	0,13480
1 : 11	85,66	0,06719

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)_2$	$\alpha_1 : \alpha_2$
$^1/_8 : ^1/_9$	1,26562	1,7737
$^1/_9 : ^1/_{10}$	1,2347	1,3911
$^1/_{10} : ^1/_{11}$	1,21	2,0063

Retenpikrat in Chloroform.

Ein dem Phenanthrenpikrat ganz entsprechendes Verhalten zeigt Retenpikrat, sowohl was seine Löslichkeit in Chloroform und Benzol, als was die rasche Abnahme seiner Färbung bei abnehmender Konzentration betrifft. Nur sind hier die Grenzen noch etwas enger.

Auffallend war die Langsamkeit, mit welcher sich Reten in beiden Lösungsmitteln löste. Es ballte sich zu Kügelchen zusammen, die oft tagelang dem Einflusse des Lösungsmittels widerstanden.

I. Versuch.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktions-koëffizient
1:5	9,0	1,04576
1:6	15,0	0,82391
1:7	22,75	0,64302
1:8	29,33	0,53269
1:9	34,5	0,46272
1:10	41,33	0,38373
1:11	47,66	0,32185
1:12	57,0	0,24413
1:13	63,33	0,19839
1:14	70,0	0,15490
1:15	79,33	0,10056
1:16	86,66	0,06218

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$a_1 : a_2$
$^1/_5 : ^1/_6$	1,444	1,27
$^1/_6 : ^1/_7$	1,3611	1,281
$^1/_7 : ^1/_8$	1,30612	1,207
$^1/_8 : ^1/_9$	1,26562	1,151
$^1/_9 : ^1/_{10}$	1,2347	1,206
$^1/_{10} : ^1/_{11}$	1,21	1,192
$^1/_{11} : ^1/_{12}$	1,19	1,319
$^1/_6 : ^1/_{12}$	4,0	3,3749
$^1/_{12} : ^1/_{13}$	1,17611	1,231
$^1/_{13} : ^1/_{14}$	1,16	1,311
$^1/_{14} : ^1/_{15}$	1,148	1,505
$^1/_{15} : ^1/_{16}$	1,1377	1,618

2. Versuch.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktions-koëffizient.
1:6	16,60	0,77817
1:7	23,33	0,63203
1:8	29,60	0,52774
1:9	35,66	0,44775
1:10	43	0,36653
1:11	48	0,31876
1:12	56,66	0,24668
1:13	62,66	0,20297
1:14	69,66	0,15698
1:15	79,33	0,10055
1:16	87,33	0,05882

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$a_1 : a_2$
$^1/_6 : ^1/_7$	1,3611	1,2312
$^1/_7 : ^1/_8$	1,30612	1,1976
$^1/_8 : ^1/_9$	1,26562	1,1786
$^1/_9 : ^1/_{10}$	1,2347	1,2213
$^1/_{10} : ^1/_{11}$	1,21	1,1502
$^1/_{11} : ^1/_{12}$	1,19	1,2922
$^1/_6 : ^1/_{12}$	4,0	3,1546
$^1/_{12} : ^1/_{13}$	1,17311	1,2154
$^1/_{13} : ^1/_{14}$	1,16	1,2930
$^1/_{14} : ^1/_{15}$	1,148	1,5612
$^1/_{15} : ^1/_{16}$	1,1377	1,7095
$^1/_6 : ^1/_{16}$	7,11	13,23

Retenpikrat in Benzol.

I. Versuch.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktions-koëffizient
1 : 7	65,833	0,18156
1 : 8	73.33	0,13470
1 : 9	84,33	0,07400
1 : 10	95	0,02228

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$a_1 : a_2$
$^1/_7 : ^1/_8$	1,30612	1,3474
$^1/_8 : ^1/_9$	1,26562	1,8203
$^1/_9 : ^1/_{10}$	1,2347	3,3214

2. Versuch.

Konzentration	Untere Trommelstellung	Extinktions-koëffizient
1:7	65,33	0,18488
1:8	74	0,13076
1:9	85,33	0,06899

$C_1 : C_2$	$(V_2)^2 : (V_1)^2$	$a_1 : a_2$
$^1/_7 : ^1/_8$	1,30612	1,4139
$^1/_8 : ^1/_9$	1,26562	1,8953

Die Ausführung dieser letzteren Versuche war leider sehr beeinträchtigt durch die allzuschwache Färbung. Trotz der durch die Versuchsschwierigkeiten hie und da veranlassten Ungenauigkeiten zeigen die vorbeschriebenen Messungen unzweideutig, dass ein Widerspruch zwischen den Resultaten derselben und der Nernstschen Formel für weitgehende Dissociation im vorliegenden Falle nicht besteht. Da indessen ein direkter Beweis für die weitgehende Dissociation damit noch nicht geliefert war, wurden zur Kontrolle noch einige Molekulargewichtsbestimmungen nach der Beckmannschen Gefriermethode ausgeführt, letztere allerdings in einem anderen Lösungsmittel, nämlich in Bromoform, da in diesem die Löslichkeit der Pikrate eine sehr bedeutende war.

Anthracenpikrat löst sich in Bromoform soweit, dass die Lösung fast tiefschwarz aussieht. Da trotzdem, wie aus folgendem hervorgeht, hier eine starke Dissociation besteht, so zeigt sich, dass aus dem Farbenton ein Schluss auf den Grad derselben verfehlt ist,

da es sich ja der Kenntnis entzieht, wie eine gar nicht dissociierte Lösung aussieht.

Die beiden anderen Pikrate sind zwar nicht in dem Masse löslich, immerhin aber bei weitem genügend für die beabsichtigten Versuche.

Die Bestimmungen wurden zuerst in der Weise ausgeführt, dass zuerst Pikrinsäure in Bromoform gelöst, und nachdem die hierdurch hervorgerufene Erniedrigung bestimmt war, Anthracen zugegeben und dessen Verhalten untersucht wurde. Diese Art der Ausführung zeigte den Fehler, dass es nur sehr schwer gelang, molekulare Mengen zusammenzugeben. Es wurden daher die Bestimmungen später mit den fertigen Pikraten gemacht.

I. Anthracenpikrat in Bromoform.

Konstante 133.

1. Versuch: Pikrinsäure.

gr Lösungsmittel	gr Substanz	Proz.	Erniedrig.	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
64	0,4334	0,68	0,352°	256	229
60	0,2400	0,40	0,209°	254	„
40	0,0800	0,20	0,122°	218	„
„	0,1572	0,39	0,240°	218	„

2. Versuch: Anthracen.

gr Lösungsmittel	gr Substanz	Proz.	Erniedrig.	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
64,0	0,0267	0,04	0,029°	192	178
29,25	0,1750	0,60	0,496°	161	„
35,7	0,1750	0,49	0,413°	158	„
35,57	0,1004	0,28	0,239°	157	„

3. Versuch: Anthracenpikrat.

gr Lösungsmittel	gr Substanz	Proz.	Erniedrig.	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
70	0,1906	0,27	0,149°	243	407
„	0,3085	0,44	0,251°	268	„

4. Versuch: Anthracenpikrat.

gr Lösungsmittel	gr Substanz	Proz.	Erniedrig.	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
70	0,1441	0,21	0,117°	234	407
„	0,4688	0,67	0,345°	258	„

Das verwendete Anthracenpikrat war dargestellt durch Zufügen von Anthracen zu einer konzentrierten heissen, alkoholischen Pikrinsäurelösung und mehrfaches Umkrystallisieren der beim Erkalten ausgeschiedenen rubinroten Krystallnadeln.

Das Präparat schmolz bei 138°.

Versuch 1 und 2 sind nur insofern von Wert, als sie beweisen, dass Pikrinsäure und Anthracen für sich allein annähernd normale Werte ergeben.

Versuch 3 und 4 indessen bestätigen in vollem Umfange die Resultate der Behrendschen Versuche, indem sie zum Beweis für eine weitgehende Dissociation als Molekulargewicht etwas mehr als die Hälfte des normalen Molekulargewichtes der Doppelverbindungen aufweisen.

2. Phenanthrenpikrat in Bromoform.

Ein vollkommen analoges Verhalten zeigte das Additionsprodukt von Phenanthren und Pikrinsäure.

I. Versuch: Phenanthren.

gr Lösungsmittel	gr Substanz	Proz.	Erniedrig.	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
60	0,1417	0,24	0,179°	175	178
„	0,4057	0,68	0,454°	198	„

2. Versuch: Phenanthrenpikrat.

gr Lösungsmittel	gr Substanz	Proz.	Erniedrig.	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
60	0,4011	0,67	0,467°	190	407
„	0,5271	0,88	0,612°	191	„

Auch hier zeigt Versuch 1 das normale Verhalten des Phenanthrens für sich, während Versuch 2 auf einen vollständigen Zerfall des Pikrates in Doppelmoleküle hinweist. Das zur Verwendung gelangte Phenanthrenpikrat war aus molekularen Mengen gereinigter Pikrinsäure und Phenanthren aus Chloroform dargestellt und mehrfach umkrystallisiert. Es zeigte den Schmelzpunkt: 141—143°.

3. Retenpikrat in Bromoform.

Das verwendete Retenpikrat schmolz bei 123°.

I. Versuch: Retenpikrat.

gr Lösungsmittel	gr Substanz	Proz.	Erniedrig.	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
50	0,1110	0,22	0,110°	268	463
„	0,2148	0,43	0,195°	293	„

2. Versuch: Retenpikrat.

gr Lösungsmittel	gr Substanz	Proz.	Erniedrig.	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
50	0,1640	0,33	0,165°	273	463
„	0,214	0,43	0,200°	284	„

Auch hier also war die Dissociation sehr bedeutend.

Allgemeine Versuche über die Veränderlichkeit von Pikrinsäurefärbungen in Lösungen.

Es herrscht somit zwischen den Resultaten der optischen Versuche, für welche man die Gültigkeit der Nernstschen Formel für weitgehende Dissociation keineswegs in Abrede stellen kann und zwischen denen der soeben angeführten kryoskopischen Versuche durchaus kein Widerspruch, so dass der hiermit abgeschlossene Teil dieser Arbeit zweifellos als eine Bestätigung der Behauptung Behrends betreffs des Dissociationsgrades der Doppelverbindungen bezw. als eine Widerlegung der diesen gegenüber geltend gemachten Zweifel von Krüss und Thiele gelten kann.

Krüss und Thiele nahmen, wie gesagt, zumeist an dem verschiedenen Ton der Färbungen der Pikrinsäure einerseits und ihrer Additionsverbindungen andererseits Anstoss. Es fragte sich, inwiefern es überhaupt von Belang ist, ob die jeweilig beim Zusammenkommen von Pikrinsäure mit irgend welchen anderen Stoffen, die Lösungsmittel nicht ausgeschlossen, entstehende Gelbfärbung mehr ins rötliche oder ins grüne spielt. Schon während der Beschäftigung mit den bisher aufgezählten Versuchen fiel es auf, dass Pikrinsäure bei ihrer Lösung in manchen Flüssigkeiten — deren absolute Reinheit vorausgesetzt — keine Färbung ergab, so z. B. in Benzol, Chloroform und Eisessig. Auch Äther gehört hierher, und wenn Krüss und Thiele von einer Gelbfärbung wie der mit Alkohol sich zeigenden sprechen, so ist dies vielleicht auf den Alkohol- bezw. Wassergehalt des verwendeten Äthers zurückzuführen.

Im Gegensatz hierzu färbt sich Pikrinsäure bei der Lösung in absolutem Alkohol, in Wasser, in Aceton u. s. w. kräftig gelb. Zugleich wurde bemerkt, dass die Säure in allen den Lösungsmitteln, mit welchen keine Färbung auftrat, weit weniger leicht löslich war, als in den übrigen.

Eine gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Chloroform wurde im Scheidetrichter mit einer grösseren, öfters erneuerten Menge Wassers ausgeschüttelt, bis das Wasser sich nicht mehr färbte. Nun riefen in dem Chloroform auch Alkohol oder Zusatz von Anthracen keine Färbung mehr hervor.

Durch diese mehr zufälligen Beobachtungen wurde die Frage nahe gelegt, ob nicht jedesmal da ein chemischer Prozess, bestehend in einer Zusammenlagerung der Pikrinsäure mit dem Lösungsmittel, mit im Spiele sei, wo überhaupt Pikrinsäure eine färbende Kraft zeigt. Wenn auch eine Lösung dieser Frage durchaus keineswegs herbeigeführt wird, so möchten die nachstehenden Versuche doch wohl ein besonderes Licht auf die besprochenen Verhältnisse werfen.

Es wurde eine ziemlich konzentrierte Lösung von Pikrinsäure in Chloroform hergestellt. Dem Chloroform war ein etwaiger Gehalt an Alkohol zuvor durch sorgfältiges Ausschütteln mit viel Wasser entzogen worden. Wasserfrei wurde dasselbe gemacht durch Behandeln mit Chlorcalcium und trockenem Natriumsulfat.

Es wurde über wasserfreiem Kupfersulfat und im Dunkeln aufbewahrt. Die übrigen Präparate waren meist als „purissima“ von Kahlbaum in Berlin oder von Merk in Darmstadt bezogen. Trotzdem ist es bei der grossen Zahl der untersuchten Körper nicht

ganz ausgeschlossen, dass im einen oder anderen Falle durch Unreinheit ein Fehler entstanden ist, wiewohl jedes Präparat, bei welchem diese Vermutung aufkommen konnte, als unbrauchbar fortgelassen wurde.

Es folgen die in der besagten Chloroformlösung erhaltenen Reaktionen auf Pikrinsäure nach der Farbenintensität geordnet. Dass hierbei eine Trennung zwischen rotgelb und gelb stattgefunden hat, hat den rein äusserlichen, schon bei Gelegenheit des Misslingens der Versuche im Wolffschen Kolorimeter mitgeteilten Grund, dass der Unterschied im Farbenton eine direkte Vergleichung der Intensität fast unmöglich machte, besonders, wenn dieselben an und für sich gering waren.

A. orange.

1. Dimethylanilin — dunkelorange
2. Anisalkohol — tiefkarminrot
3. Anthracen — tiefrubinrot
4. Tolnidin — braunrot
5. Anilin — „
6. Methylanilin — „
7. Carracrol — orange
8. Phenanthren — „
9. Reten — „
10. Zimmtsäure — hellorange
11. Diacetbernsteinsäureester — schwach orange
12. Benzylamin — „ „
13. Benzaldehyd — „ „
14. Brenzcatechin — „ „
15. β-Naphtoësäure — sehr schwach orange.

B. gelb.

1.	Chinolin	—	intensiv gelb
2.	Kresol	—	„ „
3.	α-Naphtoësäure	—	„ „
4.	Terpineol	—	„ „
5.	Phenetol	—	„ „
6.	Acetamid	—	„ „
7.	Pyridin	—	„ „
8.	Trimethylamin	—	„ „
9.	Benzylalkohol	—	„ „
10.	Naphtalin	—	„ „
11.	Anisol	—	„ „
12.	Isopropylalkohol	—	„ „
13.	Propylalkohol	—	„ „
14.	Aethylalkohol	—	gelb
15.	Methylalkohol	—	„
16.	Isobutylalkohol	—	„
17.	Amylalkohol	—	„
18.	Valeraldehyd	—	„
19.	Oenanthol	—	„
20.	Acetessigester	—	„
21.	Glycerin	—	„
22.	Salicylaldehyd	—	„
23.	Menthol		„
24.	Styrol	—	„
25.	Methylpropylketon	—	„
26.	Cyanessigester		„
27.	Acetaldehyd		„
28.	Amylacetat	—	„
29.	Borneol		„
30.	Acetphenon	—	„
31.	Propionaldehyd	—	„

32. Phenol	—	gelb.
33. Malonsaures Aethyl	—	„
34. Cethylalkohol	—	„
35. Ameisensaures Amyl	—	„
36. Ameisensaures Aethyl	—	„
37. α-Nitronaphtalin	—	„
38. Links-Borneol	—	„
39. p-Nitrobenzaldehyd	—	schwach gelb
40. Campher	—	„ „
41. p-Xylol	—	„ „
42. Aceton	—	„ „
43. Benzoësäure	—	„ „
44. Cuminsäure	—	„ „
45. Benzhydroxamsäure	—	„ „
46. Rechts-Menthon	—	„ „
47. Campher-Pinakon	—	„ „
48. Hydrochinon	—	„ „
49. Cymol	—	„ „
50. Salicylsäure	—	„ „
51. Paraldehyd	—	„ „
52. Anissäure	—	„ „
53. Bernsteinsäure	—	„ „
54. Menthon	—	„ „
55. Links-Menthon	—	„ „
56. Terpinhydrat	—	„ „
57. Citronensäure	—	„ „
58. p-Oxybenzaldehyd	—	„ „
59. o-Chlorbenzoësäure	—	„ „
60. Aethylidenmethyläther	—	„ „
61. Eisessig	—	farblos
62. Benzol	—	„
63. Dinitrobenzol	—	„

64. Thiophen — farblos
65. Harnsäure — „
66. Äpfelsäure — „
67. Hippursäure — „
68. m-Brombenzoësäure — „
69. p-Nitrotoluol — „

Es hätten sich unter der Rubrik „farblos“ noch eine ganze Reihe von Körpern nennen lassen, ausnahmslos Säuren; fast sämtliche Säuren der Fettreihe, zeigen dies Verhalten, z. B. Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure wurden darauf untersucht. Abzüglich vereinzelter Ausnahmen zeigen die Körperklassen der Farbenintensität bei Berührung mit Pikrinsäure nach geordnet, folgende Reihenfolge:

1. Basen (z. B. Anilin, Methylamin).
2. Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (z. B. Anthracen, Phenantren und Reten).
3. Alkohole.
4. Phenole.
5. Aldehyde.
6. Ketone.
7. Einige niedermolekulare Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol).
8. Säuren.

Die Kohlenwasserstoffe scheinen sich über die ganze Reihe zu verbreiten, doch liefern die hochmolekularen zumeist starke Farbintensitäten, während die niedermolekularen und besonders ihre Halogen- und Nitrosubstitutionsprodukte meist sehr schwache oder gar keine Färbungen erzeugen. Dies ziemlich regelmässige Verhalten lässt es in der That höchstwahrscheinlich erscheinen, dass die im vorliegenden Falle

zu Tage tretende Färbungsintensität mit der Konstitution in ursächlichem Zusammenhang steht.

Die starke Färbung der Basen beim Zusammenkommen mit Pikrinsäure ist als charakteristisches äusseres Merkmal der Salzbildung zu betrachten, wogegen die Farblosigkeit der Lösungen von Pikrinsäure mit anderen Säuren das Zustandekommen einer Additionsreaktion auszuschliessen scheint.

Bei Alkoholen deutet die stets auftretende Färbung auf eine im Alkoholcharakter begründete Fähigkeit der Zusammenlagerung mit Pikrinsäure hin; bei Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Ketonen scheinen Doppelbindungen zur Zusammenlagerung mit Pikrinsäure zu befähigen.

Bestimmung des Alkoholgehaltes in Chloroform.

Der Umstand, dass Pikrinsäure in ganz reinem Chloroform keine oder nur eine äusserst schwache Färbung hervorruft, in Alkohol aber eine ziemlich intensive Gelbfärbung bewirkt, legte den Gedanken nahe, diesen Umstand zu einer kolorimetrischen Prüfungsmethode von Chloroform auf seinen Alkoholgehalt zu verwenden.

Die diesbezüglichen Versuche wurden im Wolff-schen Kolorimeter vorgenommen. Chloroform wurde auf die bereits oben angegebene Weise sorgfältigst gereinigt und vorsichtig im Dunkeln aufbewahrt. Es wurden nun Lösungen von 2, 4, 6 und 8 Gewichtsprozenten absoluten Alkohol in Chloroform hergestellt und in je 100 cbcm derselben 0,5 gr Pikrinsäure gelöst.

Diese Lösungen wurden verglichen mit einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure, die 0,5 gr Substanz auf zunächst 9600 cbcm Wasser enthielt.

Hier die Versuche:

Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure auf 100 cbcm Chloroform, welche 2% Alkohol enthält	Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure auf 9600 cbcm Wasser
16	5,9
16	5,9
16	5,9
16	5,9
16	6,2
16	5,8

Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure auf 100 cbcm Chloroform, welches 2% Alkohol enthält	Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure auf 19200 cbcm Wasser
16	11,6
16	11,8
16	12
16	12,4
16	11,0
16	11,8

Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure in 100 cbcm Chloroform, worin 4% Alkohol gelöst sind	Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure auf 9600 cbcm Wasser
16	11,7
16	11,3
16	11,4
16	11,7
16	11,8
16	11,8

Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure auf 100 cbcm Chloroform, in dem 6% Alkohol gelöst sind	Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure in 4800 cbcm Wasser
16	8,6
16	8,3
16	8,7
16	8,6
16	8,5
16	8,5

Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure in 100 cbcm Chloroform, welches 6% Alkohol enthält	Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure auf 2400 cbcm Wasser
16	4,5
16	4,0
16	4,5
16	4,2
16	4,0
16	4,2

Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure in 100 cbcm Chloroform, das 2% Alkohol enthält	Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure auf 19200 cbcm Wasser
16	5,9
16	5,9
16	5,8
16	5,9
16	6,0
16	5,9

Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure in 100 cbcm Chloroform, welche 4% Alkohol enthält	Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure in 4800 cbcm Wasser
16	5,9
16	6,0
16	5,8
16	5,9
16	5,8
16	5,9

Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure in 100 cbcm Chloroform, welches 6% Alkohol enthält	Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure in 4800 cbcm Wasser
16	8,1
16	7,7
16	8,0
16	8,5
16	8,8
16	8,3

Schichtendicke einer Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure in $CHCl_3$, welches 8% C_2H_5OH enthält	0,5 gr Pikrinsäure auf 4800 cbcm Wasser
16	11,0
16	11,5
16	11,6
16	11,3
16	12,6
16	11,4
16	11,5
16	11,0
16	11,2
16	11,7
16	11,8
16	11,5

Aus obigen Versuchen geht hervor, dass die Farbintensität des Chloroforms direkt proportional ist dem Gehalt an Alkohol. Bedingung ist hierbei, dass das zu untersuchende Chloroform absolut wasserfrei ist. Der Bequemlichkeit halber empfiehlt es sich, als Vergleichslösung eine solche von 0,5 gr Pikrinsäure auf 10 Liter Wasser anzuwenden. Es müssen dann sich einstellen:

Auf 16 cm Schichthöhe eines 2% Alkohol enthaltenden Chloroforms kommt eine Schichthöhe von 5,6 cm Wasser mit 0,5 gr Pikrinsäure in 10 Liter.

Auf 16 cm Schichthöhe eines 4% Alkohol enthaltenden Chloroforms kommt eine Schichthöhe von 11,2 cm Wasser mit 0,5 gr Pikrinsäure in 10 Liter.

Auf 16 cm Schichthöhe eines 6% Alkohol enthaltenden

Chloroforms kommt eine Schichthöhe von 8,2 cm Wasser mit 0,5 gr Pikrinsäure in 5 Liter.

Auf 16 cm Schichthöhe eines 8% Alkohol enthaltenden Chloroforms kommt eine Schichthöhe von 11,2 cm Wasser mit 0,5 gr Pikrinsäure in 5 Liter.

Versuch einer Prüfung von Aceton auf Methylalkohol und Äther auf Alkohol vermittelst Pikrinsäure.

Ein analoger Versuch wurde gemacht bezwecks quantitativer Bestimmung des Gehaltes von Aceton an Methylalkohol.

Leider erwies sich derselbe als unausführbar, da selbst aufs sorgfältigste gereinigtes Aceton eine annähernd so starke Färbung mit Pikrinsäure giebt als Methylalkohol.

Nicht viel günstiger verlief der Versuch, in Äther den Gehalt an Alkohol zu bestimmen. Diesmal war der Grund die zu geringe Zunahme der Farbintensität, welche Alkohol bei einem Zusatze von 1% bis zu 5% in Äther hervorruft. Der verwendete Äther war mit Quecksilber ausgeschüttelt und über Natrium destilliert. Es wurden Lösungen von 1, 2, 3, 4 und 5 Gewichtsprozenten Alkohol in Äther hergestellt und in je 100 cbcm 0,5 gr Pikrinsäure gelöst. Als Vergleichsflüssigkeit konnte eine wässrige Lösung nicht genommen werden, wegen des verschiedenen Farbentones einer ätherischen und wässrigen Pikrinsäurelösung. Es wurde als Vergleichsflüssigkeit also eine Lösung von 1% Alkohol in Äther angewandt, welche auf 100 cbcm 0,5 gr Pikrinsäure enthielt. Erst beim Vergleich derselben mit 4%iger Lösung war ein Unterschied bemerkbar.

16 cm Schichthöhe der Vergleichslösung entsprachen 10 bis 10,5 cm Schichthöhe der 4%igen Lösung. 5%ige Lösung von 7,9 cm Schichthöhe zeigte die gleiche Farbintensität wie eine 1%ige Lösung von 16 cm Schichthöhe.

Es wurde deshalb nur bestimmt, wie sich ein vollkommen reiner Äther zu dem gewöhnlichen, käuflichen Produkt verhalte. In je 100 cbcm von beiden wurde 0,5 gr Pikrinsäure gelöst und beide Lösungen im Kolorimeter verglichen. 3,5 cm Schichthöhe des ersteren entsprechen 16 cm Schichthöhe des letzteren. Es zeigte also der gewöhnliche Äther eine mehr als 16mal so starke Färbung, was neben dem Alkoholgehalt wohl auch dem an Vinylalkohol und Wasser zuzuschreiben ist.

Wenn daher leider eine quantitative Bestimmung der immer nur relativ geringen Alkoholmengen im Äther schlecht angeht, so wird eine qualitative Prüfung desselben durch Zusatz von 0,5 gr Pikrinsäure auf 100 cbcm Äther ihrer bequemen Ausführbarkeit wegen nicht ohne Nutzen sein.

Zusammenfassung.

1. Aluminate.

Die Trennung der Thonerde vom Eisen mittelst Baryums ist nur für qualitative Zwecke zu empfehlen.

Calciumaluminat ist mit Hilfe von Zuckerkalk und Barythydrat in kleinen Kryställchen zu gewinnen, welche aber sehr vergänglich sind.

Thonerdebarytlösungen zeigen denselben Gefrierpunkt, wie die zu gleichen Volumen gelöste Menge Barythydrat.

2. Pikrate.

Die optischen Eigenschaften der Lösungen von Pikraten, welche molekulare Mengen Pikrinsäure und Kohlenwasserstoff (Anthracen, Phenanthren, Reten) enthalten, stehen im Einklang mit der Annahme, dass bei Auflösung der Pikrate weitgehende Dissociation erfolgt ist.

Einen weitgehenden Zerfall zeigen auch die in Lösungen vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen an.

Die Pikrinsäure scheint ebenso wie mit ausgesprochenen Basen auch mit zahlreichen anderen Sub-

stanzen, insbesondere Alkoholen, zu gefärbten Verbindungen sich vereinigen zu können.

Eine Färbung und damit eine Zusammenlagerung von Säuren mit Pikrinsäure findet nicht statt.

Die Färbungen, welche Lösungen von Pikrinsäure in Wasser und Alkohol im Gegensatz zu den Lösungen in Chloroform und in Äther aufweisen, ermöglichen es, die Anwesenheit von Wasser und Alkohol im Äther zu erkennen und den Alkoholgehalt im Chloroform zu bestimmen.

Zum Schlusse meiner Arbeit fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Beckmann, für seine thatkräftige Unterstützung, sowie für das im reichsten Masse bezeigte Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hans Adolf Albert Verwer, evangelischer Konfession, wurde geboren zu Köln a/Rhein am 25. Juli 1869 als Sohn des Kaufmannes Friedrich Verwer und seiner Gattin Auguste, geb. Wippermann. Ich besuchte die Vorschule der Realschule zu Mühlheim a/Rhein, die Bürgerschule zu Bendorf a/Rhein, dann die kgl. Gymnasien zu Coblenz und Weilburg. Letzteres verliess ich nach bestandenem Maturitätsexamen, um mich der Militärcarrière zu widmen. Nachdem ich im Jahre 1892 infolge eines Dienstunfalls zur Reserve übergetreten war, wandte ich mich dem Studium der Chemie in Leipzig und in Erlangen zu. Hierselbst fertigte ich vorstehende Arbeit im Laboratorium für angewandte Chemie des Herrn Prof. Dr. Beckmann an.